PCT/EP 00/01246
09/914331
EPO - DG 1
4
EP00/1246
11. 05. 2000
REC'D 26 MAY 2000
70
WIPO PCT

R E P U B L I Q U E F R A N Ç A I S E

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 09 MARS 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE
SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie [X]

PAYÉ LE 25.02.99 à 16H15

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 25 FEVR. 99

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 02603

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 99.

DATE DE DÉPÔT 25 FEV. 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ETUDES ET PRODUCTIONS SCHLUMBERGER
Division Dowell
A l'attention de Catherine MENES
26, rue de la Cavée
92142 Clamart Cedex

n°du pouvoir permanent | références du correspondant 55.0204 | téléphone 01.45.37.23.74

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

[] brevet d'invention [] demande divisionnaire [] demande initiale
[] certificat d'utilité [] transformation d'une demande de brevet européen [] brevet d'invention [] certificat d'utilité n° date

Établissement du rapport de recherche [] différé [X] immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance [] oui [] non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Procédé de cimentation et application de ce procédé à des cimentations de réparation

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 6 1 2 0 1 2 4 2 7 code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

COMPAGNIE DES SERVICES DOWELL SCHLUMBERGER S.A.
Société Anonyme

Forme juridique

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s) Pays

50, avenue Jean Jaurès
B.P. 360
92541 - Montrouge
France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre []

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs [] oui [X] non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES [] requise pour la 1ère fois [] requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Catherine MENES

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

FAXÉ LE
250299
à 16 H 15

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL
9902603

TITRE DE L'INVENTION :

COMPOSITIONS DE CIMENTATION ET APPLICATION DE CES COMPOSITIONS POUR LA CIMENTATION DES PUITS PETROLIERS OU ANALOGUES

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Catherine MENES
ETUDES ET PRODUCTIONS SCHLUMBERGER
Division Dowell
26, rue de la Cavée
92142 Clamart

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Pierre MAROY
2, allée Charles Nicolle
78530 BUC

Slaheddine KEFI
3, rue des Epinettes
75017 PARIS

Joachim SCHULZ
C/O Schlumberger Dowell
Middle East Gulf
PO Box 9362 - Dubai
EMIRATS ARABES

André GARNIER
1, avenue du Colonel Fabien
78210 SAINT CYR L'ECOLE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

25 Février 1999

Catherine MENES

BA 113/140897

BEST AVAILABLE COPY

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
p 1 à 9, 13 14				19/04/99	EML / 18 MAI 1999
p 15			X	19/04/99	EML / 18 MAI 1999
p 16				19/04/99	EML / 18 MAI 1999

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifées).

Feuille avant rectification

Compositions de cimentation et application de ces compositions pour la cimentation des puits pétroliers ou analogues

La présente invention est relative aux techniques de cimentation utilisées dans le génie civil, l'industrie du bâtiment et plus particulièrement dans celle des forages pétroliers ou analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de cimentation de très faibles densités.

Il existe de nombreuses applications pour lesquelles un ciment léger serait souhaitable. Ainsi dans le domaine du génie civil et du Bâtiment, un ciment de faible densité pourrait permettre la réalisation d'infrastructures moins volumineuses, n'ayant pas besoin d'être renforcée pour supporter le poids du ciment. Toutefois, les bétons allégés aujourd'hui disponibles ont généralement des propriétés mécaniques dégradées, notamment en ce qui concerne la résistance à la compression et la perméabilité qui trop élevée et ne peuvent donc que rarement se substituer aux bétons ordinaires, notamment en raison des garanties de durabilité de l'ouvrage recherchées.

Dans le domaine des puits pétroliers, le choix d'une densité de coulis est fonction de nombreux critères. Le ciment placé entre le cuvelage et la paroi du puits a pour principaux buts l'isolation des différentes couches géologiques traversées et le renforcement mécanique du cuvelage. Le ciment a également pour rôle de protéger l'acier du cuvelage de la corrosion en le passivant. Pour éviter tout risque d'éruption, la densité du ciment doit être ajustée de façon à ce que la pression au fond du puits compense au moins la pression de pore des formations géologiques traversées. De façon évidente, plus la colonne est haute, et moins le coulis a besoin d'être dense.

A côté de cette limitation inférieure, il existe également une limite supérieure à la densité. En effet la pression exercée sur la roche (due à la pression hydrostatique générée par la colonne de ciment et aux pertes de charge associées à la circulation des fluides au cours du pompage) doit être inférieure à la pression que peut supporter cette roche sans se fracturer. Cette pression augmente avec la hauteur de la colonne de ciment. D'une façon générale, la hauteur de la section cimentée sera ainsi limitée par la densité du coulis de ciment que l'on pourra utiliser.

Comme le ciment doit avoir une densité minimale pour avoir des propriétés mécaniques acceptables, la longueur de la section cimentée est très souvent limitée par la pression de fracturation, si elle n'est pas limitée par d'autres raisons comme des inversions de pression entre couches géologiques. Chaque nouvelle section doit être forée selon un diamètre inférieur à

la section précédente pour pouvoir descendre l'outil de forage et le cuvelage au travers des sections déjà munies d'un cuvelage ; or une section trop étroite pour y loger notamment les outils de complétion n'a pas d'utilité. De ce fait, si le nombre prévu de sections est grand, il faut commencer le forage avec des sections en haut du puits d'un grand diamètre ce qui entraîne des surcoûts importants dus à l'augmentation des volumes de roche à forer et aux plus grands poids des sections de cuvelage par suite de leur plus grand diamètre. Il est certes connu de procéder à des cimentations en plusieurs étapes d'une même section afin d'éviter le rétrécissement du puits. Cette technique entraîne des coûts supplémentaires élevés et de plus le matériel nécessaire pour des cimentations en plusieurs étapes est souvent peu fiable.

Il est donc souhaitable de disposer d'un coulis de ciment de densité réduite de façon à augmenter la longueur de chaque section, mais ceci tout en conservant au ciment une fois pris des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer un isolement durable.

La présente invention a pour objet des formulations de cimentation particulièrement légères qui présentent de bonnes propriétés mécaniques, d'imperméabilité et d'adhésion.

Dans le domaine des ciments pétroliers, la technique la plus employée pour abaisser la densité d'un coulis de ciment consiste dans l'ajout d'une plus grande quantité d'eau et d'additifs stabilisants (appelés "extenders") qui ont pour but d'éviter la sédimentation des particules et/ou la formation d'eau libre à la surface des coulis. Cette technique réduit de façon importante la résistance à la compression du ciment, accroît sa perméabilité et réduit ses capacités d'adhésion à des supports. Pour ces raisons, on ne peut pas descendre avec cette technique en dessous de densités de l'ordre de 1300 kg/m^3 tout en conservant un bon isolement entre les couches géologiques, ainsi qu'un renforcement suffisant du cuvelage.

Une autre technique courante d'allégement d'un ciment consiste à formuler un coulis contenant un surfactant et à introduire dans le ciment, avant sa prise, un gaz tel que de l'air ou de l'azote. La quantité de gaz ajoutée est telle que l'on atteigne la densité requise. Elle peut être telle que l'on forme des mousses de ciment. A noter que pour ces systèmes, on définit la "qualité de mousse", rapport du volume de gaz au volume du produit moussé et le foisonnement, rapport de l'augmentation de volume dû au moussage au volume de mousse. Cette technique est un peu plus performante que la précédente, car la densité du gaz est plus faible que celle de l'eau et l'on a donc moins à en rajouter. Cependant, la densité reste pratiquement limitée à des densités supérieures à 1100 kg/m^3 dans les applications pétrolières, même en partant de coulis

préalablement allégés à l'eau. En effet, au dessus d'une certaine « qualité de mousse », la stabilité de la mousse se dégrade très rapidement, la résistance à la compression de la mousse prise devient trop basse et la perméabilité trop élevée, ce qui compromet la durabilité en milieu aqueux chaud incluant des ions plus ou moins agressifs pour le ciment. On consultera à ce propos le brevet US-5,696,059-A, qui enseigne un ciment mousse d'une densité de 1170 kg/m^3, obtenu avec une qualité de mousse comprise entre 30 et 35%, et qui, au bout de 24 heures, présente une résistance à la compression de seulement 4,2 MPa (607psi) bien que la température de prise soit de plus de 100°C et que le système comprennent du micro-ciment et de la silice.

Les auteurs de la présente invention ont découvert que des mousses très légères et d'excellente qualité sont obtenues en moussant très fortement des coulis denses, à teneur en eau très réduite présentant de hautes performances mécaniques et des perméabilités très faibles et non, contrairement à la pratique et à ce qui semble à première vue le plus rationnel, à partir de coulis déjà de basse densité, étendus à l'eau. Ces coulis plus denses supportent des "qualités de moussage" plus élevées tout en formant des mousses stables. Finalement, à densité de mousse identique, les propriétés mécaniques des mousses fabriquées selon l'invention sont plus grandes, les perméabilités plus faibles, ainsi que les capacités d'adhésion au cuvelage et aux formations géologiques sont meilleures.

Dans une première variante de l'invention, mise en oeuvre avec des coulis à base de ciment de taille ordinaire, le coulis initial, avant moussage, doit comporter un surfactant pour stabiliser la mousse et surtout, se caractérise par une faible teneur en eau : de façon générale, la teneur en eau initiale ne doit pas excéder 50% en volume du coulis non moussé, est de préférence inférieure à 45% et de préférence encore, voisine de 40%. Dans certains cas, la teneur en eau peut encore être réduite mais en général, on n'utilisera pas de coulis dont la teneur en eau est inférieure à 33% car il devient alors très difficile d'obtenir une rhéologie correcte. La partie fluide des additifs lorsqu'ils sont liquides ou les additifs solides qui sont solubles sont comptés dans le volume liquide ainsi que l'eau de mélange. Par contre si des additifs liquides comportent des particules insolubles en suspension, le volume de ces particules est compté avec les autre solides.

Par ciment de taille ordinaire, il est entendu un ciment dont le diamètre moyen des particules est en général voisin de 20µm, avec une taille maximale des particules pouvant atteindre 100µm et une surface spécifique par unité de poids déterminée par le test de perméabilité à l'air [Finesse Blaine] typiquement comprise entre 0,2 et à 0,4 m2/g, Tous les ciments Portland

Feuille avant rectification

commercialisés pour les applications pétrolières, (catégories A à H) peuvent être utilisés mais les ciments de classe G sont préférés selon l'invention.

L'objectif d'une faible teneur en eau associée à une bonne rhéologie peut être obtenu en ajoutant des grosses particules ; par grosses particules on entend des particules dont la taille est typiquement comprise entre 5 et 50 fois la taille du ciment Portland ordinairement utilisé dans des coulis pétroliers, ou autrement dits des particules dont la taille est comprise entre 100µm et 1 mm. Ces grosses particules sont de préférence des particules légères, comme des sphères creuses ou des particules de matière plastique ou élastique. Toutefois, pour obtenir une mousse dont la densité est supérieure à 900 kg/m^3, on pourra, pour des raisons d'économie et de meilleure résistance à la compression, utiliser des grosses particules pleines de taille submillimétrique composées par exemple de silice ou de carbonates de chaux naturels ou de tout autre produit minéral à faible solubilité, qu'ils soient réactifs ou non dans l'eau du coulis.

Des coulis denses, à teneur en eau réduite, à haute performances, qui conservent malgré tout un fluidité suffisante pour être pompés sans perte de charges excessives sont obtenus de préférence selon l'enseignement des brevets EP-A-775 976 ou encore PCT/FR98/02429 et qui comportent outre le ciment, un groupe de particules dites 'grosses' dont le diamètre est typiquement compris entre 200 et 800µm, et un groupe de particules dites fines, dont le diamètre est typiquement compris entre 0,5 et 5µm, et éventuellement d'autres groupes de particules plus grossières ou au contraire plus fines, chaque groupe de particules ayant une granulométrie distincte des autres groupes, avec une taille moyenne des particules différant d'un facteur 5 à 20, et les proportions respectives des particules provenant des différents groupes étant telles que la compacité du mélange est maximale ou du moins proche de son maximum théorique.

De façon typique, la fraction solide d'un tel coulis à teneur en eau réduite sera constituée pour 35 à 65% (en volume) de particules grosses, pour 20 à 45% de ciment Portland et pour 5 à 25% de particules de taille micronique. Dans une variante plus particulièrement préférée, la fraction solide sera ainsi constituée pour 55% de sable fin de taille moyenne 300µm, pour 35% de ciment Portland et pour 10% de fine silice.

Il est aussi possible de partir de coulis multi-modaux analogues à ceux décrits dans le brevet EP-A-775 976 mais en supprimant les particules dont la taille dépasse les particules de ciment, la fonction des particules 'grosses' étant alors assurée par les bulles de la mousse.

Feuille avant rectification

Dans une seconde variante de l'invention, les coulis denses seront de préférence obtenus en suivant l'enseignement de la demande de brevet EP-A-748 782 ou encore de la demande de brevet FR-98 15570. Ces coulis, tout particulièrement adaptés pour des cimentations de réparation, de bouchage ou de renforcement de formations géologiques mal consolidées, sont à base de micro-ciment et non de ciment ordinaires.

Par micro-ciment, il est entendu un ciment dont la taille maximale des particules est comprise entre 6 et 12µm, et de préférence entre 8 et 11µm, avec un diamètre médian des particules de quelques microns, typiquement de 4 µm pour les micro-ciments commerciaux testés et une surface spécifique par unité de poids déterminée par le test de perméabilité à l'air [Finesse Blaine] supérieure à 0,6 m2g, de préférence supérieure à 0,7 m2/g et de préférence encore voisine de 0,8000 m^2/g.

La plupart des applications pétrolières utilisant du micro-ciment font appel à des composés formés à partir de scories qui comportent 45% de chaux, 30% de silice, 10% d'alumine, 1% d'oxydes de fer et 5-6% d'oxyde de manganèse (seuls les oxydes principaux sont ici mentionnés ; ces teneurs pouvant bien sûr légèrement variées en fonction du fournisseur). Sont également disponibles commercialement des micro-ciments dont la composition est celle d'un ciment Portland Classe G, comportant ainsi typiquement environ 65% de chaux, 22% de silice, 4% d'alumine, 4% d'oxydes de fer et moins de 1% d'oxyde de manganèse. Les deux types de matériaux, ou des mélanges des deux, peuvent être utilisés pour cette deuxième variante de l'invention.

Pour ces coulis à base de micro-ciment, la quantité d'eau employée est nécessairement plus grande que pour les coulis à base de ciment de taille ordinaire. Ainsi, pour les coulis selon l'invention, le volume d'eau sera inférieure à 72%, et de préférence comprise entre 58% et 70%. Bien entendu, un surfactant doit également être ajouté comme stabilisant de la mousse. Cette teneur en eau est significativement plus élevée que dans le cas des coulis à base de ciment ordinaire mais le volume de liquide est néanmoins remarquablement faibles si on le compare à celui normalement utilisé pour les coulis à base de micro-ciment employé pour des cimentations de réparation, notamment pour l'injection dans des fissures et qui comportent un volume d'eau supérieur à 75% (la quantité d'eau ajoutée étant au minimum de 100% par rapport au poids de ciment), et le plus souvent voisine de 80% en volume. On retrouve donc ainsi le principe de l'invention, à savoir le moussage d'un coulis 'dense'.

Pour ces coulis à base de micro-ciment, préparés selon l'enseignement de la demande de brevet EP-A-748 782 ou encore de la demande de brevet FR-98 15570 (densité 1650 à 1800 kg/m^3, à comparer à 1400 kg/m^3 pour des coulis classiques de réparation), outre les points évoqués précédemment, la mousse présente l'avantage de ne pas pénétrer dans les milieux très poreux comme les roches réservoirs. De façon très surprenante, les auteurs de la présente invention ont trouvé, que malgré un seuil d'écoulement plus élevé du fait du moussage, ces mousses ont un pouvoir de pénétration dans les fentes poreuses très supérieur aux coulis de réparation classiques non moussés et seulement très légèrement plus faible que les coulis non moussés objet des demandes de brevets EP-A-775 976 et FR-98 15570.

De tels coulis sont constitués d'un fluide de base aqueux, d'un dispersant en solution dans la phase aqueuse et, d'éventuels autres additifs liquides, un micro-ciment, c'est à dire un ciment constitué de particules de tailles microniques, un premier additif constitué de particules de 5 à 100 fois, et de préférence de l'ordre de 10 fois plus petites que les particules de micro-ciment. Soit typiquement des particules dont la dimension moyenne est ainsi comprise entre 0,05 et 0,5 micromètres comme un latex, un condensât de silice du type fumée de silice, un condensât d'oxydes de manganèse dans des fumées des pigments, certaines suies fines, "carbon black" ou encore certains microgels de polymères comme un agent de contrôle du filtrat; et éventuellement, un second additif constitué de particules ultra-fines, 5 à 100 fois, et de préférence de l'ordre de 10 fois plus petites que les particules du premier additif, comme par exemple des silices ou alumines colloïdales dispersées (dimension moyenne 3-60 nanomètres et de préférence 15-40 nanomètres) ou encore des nanolatex.

Les compositions préférées connues de EP-A-775 976 comportent avantageusement de 10 à 40% du premier additif et de 5 à 30% de particules "ultra-fines", les pourcentages étant indiqués par rapport au volume total de particules solides dans la composition. Sont plus particulièrement préférées les compositions qui comportent de 50 à 75% de micro-ciment, 15 à 40% de particules "très fines" et 5 à 20% de particules "ultra-fines".

Les compositions préférées connues de FR-98 15570, comportent une phase aqueuse, un micro-ciment, et une suspension aqueuse comportant un polymère du type acétate de vinyle obtenu par réticulation chimique, par réaction sous agitation contrôlée, d'un polyvinylique (PVA) en solution avec des agents réticulants di- ou polyfonctionnnels qui réticulent les groupes alcool (primaires, secondaires ou tertiaires), la concentration molaire dudit agent réticulant par rapport

aux motifs monomères résidus du PVA étant comprise entre 0,1 et 0,5 %, un nanolatex et un agent tensioactif anionique dont le point de trouble est supérieur à 80° C.

Quelle que soit la variante de l'invention, il est à noter que la présence de très fines particules, comme décrit dans ces brevets, contribue à stabiliser la mousse et permet d'atteindre des "qualités" plus élevées avec les additifs de moussage et de stabilisation de mousse classiques. Il est aussi possible de partir de coulis fabriqués par suspension de particules solides (particules minérales, ciments, microciments, particules organiques comme des latex ou des microgels de polymères) dont le graphique de distribution de taille du mélange de particules, logarithme de la fréquence cumulée des particules en fonction du logarithme de la taille des particules, est sensiblement linéaire pourvu qu'ils contiennent des particules de taille micronique, bien qu'ils soient moins préférés que les précédents du fait que la « compacité » de la fraction solide soit moindre, c'est à dire le volume minimal occupé la fraction solide du coulis est plus élevé que dans le cas précédent ce qui implique l'utilisation d'une plus grande quantité d'eau.

On peut ainsi obtenir des mousses de densité inférieure à 660 kg/m^3, qui présentent des propriétés mécaniques, d'imperméabilité et d'adhésion convenant pour les applications pétrolières. Ces mousses à "qualité" de moussage très élevée ont en outre des propriétés d'isolement thermique très améliorées du fait de la plus grande incorporation de gaz (l'air ou l'azote étant généralement préférés en raison de leur plus grande facilité de mise en œuvre sur le terrain et de coût), ainsi qu'un dégagement de chaleur très réduit lors de la prise dû à la faible quantité de ciment et à la dilution par le gaz, phénomène particulièrement avantageux dans le cas de la cimentation dans des zones de type permafrost. Les bonnes qualités d'isolement thermique sont également avantageuses dans le cas des puits de grande profondeur, notamment lorsque les sections du puits les plus proches de la surface n'ont pas été cimentées avec des ciments comportant de la silice et doivent néanmoins supportées la circulation d'un brut à température élevée.

On rajoute les surfactants bien connus de l'homme de l'art pour former et stabiliser les mousses de ciment. D'autres additifs peuvent être ajoutés, comme tous les additifs habituels des ciments, mortiers et bétons, sauf bien entendu les additifs anti-mousse. A titre d'exemple, on peut citer des additifs dispersants (encore appelés superplastifiants), antigel, retenteurs d'eau, retardateurs

Feuille avant rectification

(destinés à contrôler le temps de prise à des températures supérieures à 60°C) ou accélérateurs (destinés à contrôler le temps de prise à basse température).

Les techniques de fabrication de la mousse, également bien connues de l'homme de l'art, ne font pas partie des revendications. On utilise les techniques existantes. La "qualité" de la mousse est ajustée en fonction de la densité du coulis de départ pour obtenir la densité de la mousse que l'on désire. Toutefois, la qualité de la mousse ne dépassera pas 65%, limite au delà de la quelle la stabilité de la mousse et les propriétés, se dégradant rapidement, deviennent trop basses (résistance à la compression, imperméabilité). Les conditions de fonctionnement de l'appareil à générer la mousse, ainsi que la quantité de surfactant seront ajustées pour que la taille des bulles ne dépasse pas 7 millimètres de diamètre et de préférence 3 millimètres

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemple 1

Les propriétés de quatre coulis sont comparées

Coulis A (selon l'invention) : On prépare un mélange de poudres comportant 55% en volume de sable fin de taille moyenne 300 microns, 35% en volume de ciment Portland classe G et 10% en volume de fine silice de taille moyenne 3 microns. De l'eau et des additifs (retardateur à base de lignosulfonates purifiés (D801, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 4,5 ml/kg de mélange solide (0,05 gallons par sac de 'mélange' ; soit 3,785 litres pour un sac de 42,637 kg de mélange, autrement dit, 1gps= 0,0888 l d'additif par kg de mélange) , rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D158, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 13,3 ml/kg de mélange solide (0,15 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 1,8 ml/kg de mélange solide (0,02 gps) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pour-cent volume de liquide dans le coulis soit de 40%.

La densité de ce coulis est de 2115 kg/m^3 (17,6 livres par gallon). La rhéologie d'un coulis est caractérisée par sa viscosité plastique PV (en cP ou mPa.s), le facteur de conversation étant égal à 1) et le seuil de d'écoulement ou Ty (en livres par 100 pieds carrés ou lbf/100ft^2), la conversation en Pascal s'obtenant en multipliant par 0,478803), en considérant que le coulis est

un fluide de Bingham. Pour ce coulis A, le seuil d'écoulement est de 5,3 Pa ou 11 lbf/100ft^2 et la viscosité plastique de 159 mPa.s. Le temps limite d'écoulement à 85°C est de 5 h 40. Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API (American Petroleum Institute).

Coulis B (selon l'invention) : Un mélange de poudres est préparé. Il comporte 55% volume de sphères creuses issues de cénosphères de taille moyenne 170 microns, 35% volume de ciment Portland classe G et 10% volume de fine silice de taille moyenne 3 microns. De l'eau et des additifs (rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D159, , commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 8 ml/kg de mélange (0,09 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80) à raison de 4,5 ml/kg de mélange (0,05 gps) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pour-cent volume de liquide dans le coulis soit de 40%.

La densité de ce coulis est de 1465 kg/m^3 (12,2 livres par gallon). Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API.

Coulis C (exemple comparatif) : Ce coulis correspond à la technologie courante actuelle pour les moyennes densités. De l'eau et des additifs (retardateur à base de lignosulfonates purifiés (D801) à raison de 4,5 ml/kg de ciment (0,05 gallons par sac de ciment), rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D158) à raison de 13,5 ml/kg de ciment (0,15 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80) à raison de 1,78 ml/kg de ciment (0,02 gps) sont mélangés à du ciment Portland classe G de façon à ce que la densité de ce coulis soit de 1900 kg/m^3 (15,8 livres par gallon), soit une fraction liquide de 58% en volume.

Coulis D (exemple comparatif) : Ce coulis correspond à la technologie courante actuelle pour les basses densités. Un mélange de poudres est préparé. Il comporte 10% poids par rapport au ciment de bentonite rajoutée à du ciment classe G. De l'eau est rajoutée au mélange de poudres précédent de façon à ce que la densité de ce coulis soit de 1575 kg/m^3 (13,1 livres par gallon). Soit un fraction liquide de 73,8% volume.

Pour mousser ces coulis, on ajoute des surfactants classiques commercialisés par Schlumberger Dowell sous les référence D139 (solution aqueuses d'alcoxylates, de méthanol et de polyglyclols et F052.1 (surfactant à base d'éthanol, de propylène glycol et de sels d'ammonium de sulfates d'alcool gras) dans les proportions (1 :1). La quantité dépend de la qualité de

mousse. On en rajoute d'autant plus que l'on désire une qualité plus élevée. On met 7,46 ml par kg de mélange solide (0,084 gallons par sac de mélange solide) pour obtenir une qualité de mousse de 50%.

Densités		1200 (10)	1080 (9)	960 (8)	840 (7)	720 (6)
Coulis A	Q	43%	49%	55%		
	CS	27,6 (4000)	24 (3500)	20,6 (3000)		
	P	0,8	1	1,5		
Coulis B	Q			35%	43%	51%
	CS			16 (2300)	13,5 (2000)	11 (1600)
	P			1,2	1,6	2,4
Coulis C	Q	37%				
	CS	20 (2900)				
	P	6				
Coulis D	Q		31%	39%		
	CS		5,5 (800)	4,8 (700)		
	P		50	70		

Les densités sont exprimées en kg/m^3 et en livres par gallon entre parenthèses. Q signifie qualité de mousse, exprimée en % volume. CS signifie résistance à la compression à 24 heures du ciment pris, exprimée en mégaPascal et PSI entre parenthèses. P signifie perméabilité du ciment pris exprimée en microDarcy.

On constate que pour les coulis moussés, objets de ce brevet, la résistance à la compression est nettement plus élevée et la perméabilité considérablement plus basse que pour les coulis moussés classiques à densité de coulis égale.

Exemple 2

Dans cet exemple, on introduit dans le coulis des particules sub-microniques, ici du type latex contenant 50% volume de particules de 150 nanomètres en suspension dans l'eau. A noter que le latex peut être remplacé par des particules minérales (fumées de silice ou pigments en suspension) ou constituées de microgels de polymère réticulé comme dans les publications de brevets EP-0 705 850 ou WO 98/35918.

Coulis E : Le mélange de poudres est exactement le même que dans le coulis A. De l'eau, du latex à raison de 0,4 gallons par sac de mélange et des additifs (retardateur à base de lignosulfonates purifiés (D800) à raison de 0,15% poids par rapport au mélange solide et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80) à raison de 0,12 poids par rapport au mélange solide) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pour-cent volume de liquide dans le coulis soit de 40%.

La densité de ce coulis est de 2090 kg/m^3 (17,4 livres par gallon). La rhéologie en est la suivante : seuil d'écoulement 31 livres par 100 pieds carrés et viscosité plastique 68 centiPoises, selon le modèle de fluides de Bingham. Le temps limite d'écoulement à 102°C est de 4 h 00. Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API.

Densités		1320 (11)	1080 (9)	960 (8)
Coulis E (selon invention)	Q	35%	49%	55%
	CS	17,2 (2500)	13,1 (1900)	11 (1600)
	P	0,2	0,3	0,5

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent

On constate que la résistance à la compression est un peu plus basse que dans l'exemple 1, mais toujours très acceptable. Par contre la perméabilité est nettement plus basse, ce qui est avantageux pour la résistance du ciment aux attaques chimiques des fluides, par exemple des eaux souterraines ou des traitements acides au cours de la vie du puits pour en accroître la production globale.

Exemple 3

Dans cet exemple, le coulis de base correspond à une composition selon les brevets précédemment cités plus particulièrement adaptée aux cimentations à très basse température, que l'on veut malgré tout un temps limite d'écoulement réduit, ainsi qu'un développement rapide de la résistance à la compression.

Coulis F : La composition du mélange de poudres est le même que dans le coulis B, à ceci près que la fine silice a été remplacée par la même quantité en volume de microciment Dyckerhoff

Mikrodur PU, soit 10% volume. De l'eau, des microgels de polymère réticulé à raison de 0,1 gallons par sac de mélange et des additifs (un super plastifiant à base de polymélaminesulfonate (D145A) à raison de 0,15 gallons par sac de mélange solide) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pour-cent volume de liquide dans le coulis soit de 42%.

La densité de ce coulis est de 1480 kg/m^3 (12,3 livres par gallon). Le temps limite d'écoulement à 10°C est de 5 h 20. Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API.

Densités	960 (8)	745 (6,2)	660 (5,5)
Q	35%	50%	55%
CS à 24h	5,2 (760)	3,9 (560)	3,5 (500)
CS à 48h	12,1 (1760)	9,0 (1300)	7,9 (1150)
CS à 89h	15 (2200)	11 (1600)	9,6 (1400)
P	0,3	0,6	0,7

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent. La résistance à la compression est donnée à 24 heures, à 48 heures et à 89 heures. Les mesures de résistance sont faites à 10°C.

Le développement de la résistance à la compression est beaucoup plus lente que dans les exemples précédents. Ceci est du à la température très basse qui réduit la vitesse d'hydratation du ciment ainsi qu'aux extrêmement basses densités de ciment atteintes.

Ces coulis sont particulièrement bien adaptées aux cimentations en mer très profonde où la température est très basse et les formations géologiques des fonds marins très instables. La densité du ciment doit être pour les forages en mer très profonde encore plus basse que pour les autres puits, car du fait de la profondeur du fond marin, la hauteur de coulis de ciment dans le tubage est grande et donc la pression exercée au fond sur des formations mal consolidées. On constate que malgré tout la résistance à la compression au bout de 24 heures est acceptable, permettant de ré-entrer avec l'outil de forage, et qu'elle continue à se développer pour atteindre des valeurs garantissant une bonne tenue. On remarquera également que les perméabilités sont très basses.

Feuille avant rectification

Exemple 4

Dans cet exemple, le coulis G a un composition de poudre identique à celle du coulis F. Les additifs organique sont différents du fait qu'il est soumis à une température de 143°C pour se placer dans des conditions comparables à celles du brevet US 5,696,059 de l'exemple 2, appelé dans le tableau coulis US'059.

Coulis G: La composition du mélange de poudres est la même que dans le coulis F. On a rajouté un dispersant à base de polynaphtalènesulfonate à raison de 0,01 gallons par sac de mélange solide ainsi qu'un retardeur de prise du ciment, D161, à raison de 0,6 gallons par sac de mélange solide. Le retardeur de prise est ajouté pour contrôler la prise du ciment à 143°C. Les surfactants utilisés pour fabriquer la mousse sont les mêmes que dans tous les exemples précédents.

Qualité		0%	35%	50%
Coulis F (selon l'invention)	Densité	2080 (17,4)	1350 (11,3)	1040 (8.7)
	Temps de Pompage à 260°F	5h24		
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(cP)	23/87		
	CS à 24h à 290°F	60 (8800)	30 (4400)	22 (3200)
Coulis selon US'059	Densité	1800 (15)	1170 (9,8)	-
	Temps de Pompage à 260°F	6h14		
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(cP)	114/92		
	CS à 24h à 290°F		4,2 (607)	-

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent.

On constate que la rhéologie du coulis F non moussé est nettement plus faible que celle du coulis selon US'059, bien que la densité soit plus élevée. La résistance à la compression à 24 heures du coulis F est bien plus importante que celle du coulis selon US'059, que la comparaison soit faite à qualité de mousse identique ou bien à même densité de la mousse. On comparera en particulier la résistance à la compression à 24 heures du coulis F moussé à 50% à celle du coulis selon US'059. Elle est nettement plus élevée bien que la densité soit plus faible, 1040 kg/m^3 au lieu de 1170.kg/m^3.

Exemple 5

Cet exemple couvre les applications où il n'y a pas dans le coulis de particules plus grosses que le ciment. Les bulles de la mousse jouent alors leur rôle. Pour l'exemple, nous avons choisi un coulis fabriqué selon le brevet EP-A-775 976.

Coulis H : Le ciment utilisé est un microciment Spinor A12. On rajoute 2,4 gallons par sac de ciment d'un additif selon le brevet FR-9815570. Un dispersant à base de polymélaminesulfonate (PMS), le D145A, est ajouté à raison de 0,52 gallons par sac de ciment. Les additifs pour mousser le coulis et stabiliser la mousse sont comme dans tous les exemples précédents les D139 et F052.1, qui sont additionnés à raison de 0,1 gallons par sac de ciment chacun. La qualité de moussage est de 43%.

Qualité		0%	43%
Coulis H (selon invention)	Densité	1690 (14,1)	960 (8)
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(mPa.s)	2,6/44,2	-
	Temps de Pompage à 170°F	5h	-
	CS à 24h	-	4,1 (600)

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent.

Ce type de coulis est destiné entre autre à la réparation, bouchage de fissures, remplissage de volumes avec une très petite ouverture pour l'injection, colmatage de parois poreuses pour maintenir en place des gels dans le milieu poreux. Avec les coulis non moussés, qui possèdent un pouvoir de pénétration étonnant même en milieu perméable, on peut craindre dans certains cas qu'ils ne pénètrent également la formation géologique poreuse, si sa perméabilité excède 1 Darcy, et ne viennent l'endommager. Les mousses sont bien connues pour réduire considérablement la pénétration dans les pores du fait de leur seuil d'écoulement élevé. On pouvait donc craindre que la pénétration dans les fissures perméables ne soit également réduite. Nous avons utilisé l'appareil tel que décrit dans le EP-A-775 976 pour vérifier ce point. De façon très surprenante la pénétration est tout à fait excellente. La mousse progresse sur toute la longueur (23 cm) d'une fente de 150 µm pour ressortir à l'autre extrémité de la fente. La mousse est encore bien expansée à la sortie de la fente et exerce donc une pression sur les parois. Ce phénomène est extrêmement intéressant pour assurer une excellente étanchéité.

Feuille avant rectifica

Revendications

1. Procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogues comportant l'injection d'un coulis de ciment comportant un surfactant et dont la teneur en eau est inférieure à 50% en volume et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le ciment.

2. Procédé de cimentation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en eau du coulis, avant moussage, est comprise entre 33 et 45%.

3. Procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogue comportant l'injection d'un coulis de micro-ciment comportant un surfactant et dont la teneur en eau est inférieure à 72% en volume et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le micro-ciment.

4. Procédé de cimentation selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en eau du coulis, avant moussage, est comprise entre 58 et 70%.

5. Procédé de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la qualité de mousse est comprise entre 30 et 65%.

6. Procédé de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le coulis comporte un ou plusieurs additifs du type dispersants, antigel, rétenteus d'eau, accélérateurs ou retardateurs de prise du ciment, stabilisateurs de mousse.

7. Procédé de cimentation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fraction solide du coulis est constituée pour 35 à 65% (en volume) de particules dont le diamètre moyen est compris entre 200 et 600µm, pour 20 à 45% de ciment Portland et pour 5 à 25% de particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,5 et 5µ.

8. Procédé de cimentation selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisée en ce que la fraction solide du mélange comporte 50 à 75% de micro-ciment, 15 à 40% de particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 0,5 micromètres et 0 à 20% de particules dont la dimension moyenne est comprise entre 3-60 nanomètres.

9. Application du procédé selon la revendication 8 à des cimentations de réparation dans des milieux très poreux.

Feuille avant rectification

Compositions de cimentation et application de ces compositions pour la cimentation des puits pétroliers ou analogues

Déposant : Compagnie des Services Dowell Schlumberger

Inventeurs : Pierre **MAROY**

Slaheddine **KEFI**

Joachim **SCHULZ**

André **GARNIER**

L'invention a pour objet un procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogues comportant l'injection d'un coulis de ciment comportant un surfactant, et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le ciment, le coulis utilisé ayant une teneur en eau très faible (inférieure à 50% en volume pour des systèmes à base de ciment de taille ordinaire et inférieur à 72% en volume pour des systèmes à base de micro-ciment).

Feuille rectifiée

Procédé de cimentation et application de ce procédé à des cimentations de réparation

La présente invention est relative aux techniques de cimentation utilisées dans le génie civil, l'industrie du bâtiment et plus particulièrement dans celle des forages pétroliers ou analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de cimentation de très faibles densités.

Il existe de nombreuses applications pour lesquelles un ciment léger serait souhaitable. Ainsi dans le domaine du génie civil et du Bâtiment, un ciment de faible densité pourrait permettre la réalisation d'infrastructures moins volumineuses, n'ayant pas besoin d'être renforcée pour supporter le poids du ciment. Toutefois, les bétons allégés aujourd'hui disponibles ont généralement des propriétés mécaniques dégradées, notamment en ce qui concerne la résistance à la compression et la perméabilité qui trop élevée et ne peuvent donc que rarement se substituer aux bétons ordinaires, notamment en raison des garanties de durabilité de l'ouvrage recherchées.

Dans le domaine des puits pétroliers, le choix d'une densité de coulis est fonction de nombreux critères. Le ciment placé entre le cuvelage et la paroi du puits a pour principaux buts l'isolation des différentes couches géologiques traversées et le renforcement mécanique du cuvelage. Le ciment a également pour rôle de protéger l'acier du cuvelage de la corrosion en le passivant. Pour éviter tout risque d'éruption, la densité du ciment doit être ajustée de façon à ce que la pression au fond du puits compense au moins la pression de pore des formations géologiques traversées. De façon évidente, plus la colonne est haute, et moins le coulis a besoin d'être dense.

A côté de cette limitation inférieure, il existe également une limite supérieure à la densité. En effet la pression exercée sur la roche (due à la pression hydrostatique générée par la colonne de ciment et aux pertes de charge associées à la circulation des fluides au cours du pompage) doit être inférieure à la pression que peut supporter cette roche sans se fracturer. Cette pression augmente avec la hauteur de la colonne de ciment. D'une façon générale, la hauteur de la section cimentée sera ainsi limitée par la densité du coulis de ciment que l'on pourra utiliser.

Comme le ciment doit avoir une densité minimale pour avoir des propriétés mécaniques acceptables, la longueur de la section cimentée est très souvent limitée par la pression de fracturation, si elle n'est pas limitée par d'autres raisons comme des inversions de pression entre couches géologiques. Chaque nouvelle section doit être forée selon un diamètre inférieur à la section précédente pour pouvoir descendre l'outil de forage et le cuvelage au travers des

Feuille rectifiée

sections déjà munies d'un cuvelage ; or une section trop étroite pour y loger notamment les outils de complétion n'a pas d'utilité. De ce fait, si le nombre prévu de sections est grand, il faut commencer le forage avec des sections en haut du puits d'un grand diamètre ce qui entraîne des surcoûts importants dus à l'augmentation des volumes de roche à forer et aux plus grands poids des sections de cuvelage par suite de leur plus grand diamètre. Il est certes connu de procéder à des cimentations en plusieurs étapes d'une même section afin d'éviter le rétrécissement du puits. Cette technique entraîne des coûts supplémentaires élevés et de plus le matériel nécessaire pour des cimentations en plusieurs étapes est souvent peu fiable.

Il est donc souhaitable de disposer d'un coulis de ciment de densité réduite de façon à augmenter la longueur de chaque section, mais ceci tout en conservant au ciment une fois pris des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer un isolement durable.

La présente invention a pour objet des formulations de cimentation particulièrement légères qui présentent de bonnes propriétés mécaniques, d'imperméabilité et d'adhésion.

Dans le domaine des ciments pétroliers, la technique la plus employée pour abaisser la densité d'un coulis de ciment consiste dans l'ajout d'une plus grande quantité d'eau et d'additifs stabilisants (appelés "extenders") qui ont pour but d'éviter la sédimentation des particules et/ou la formation d'eau libre à la surface des coulis. Cette technique réduit de façon importante la résistance à la compression du ciment, accroît sa perméabilité et réduit ses capacités d'adhésion à des supports. Pour ces raisons, on ne peut pas descendre avec cette technique en dessous de densités de l'ordre de 1300 kg/m^3 tout en conservant un bon isolement entre les couches géologiques, ainsi qu'un renforcement suffisant du cuvelage.

Une autre technique courante d'allégement d'un ciment consiste à formuler un coulis contenant un tensioactif et à introduire dans le ciment, avant sa prise, un gaz tel que de l'air ou de l'azote. La quantité de gaz ajoutée est telle que l'on atteigne la densité requise. Elle peut être telle que l'on forme des mousses de ciment. A noter que pour ces systèmes, on définit la "qualité de mousse", rapport du volume de gaz au volume du produit moussé et le foisonnement, rapport de l'augmentation de volume dû au moussage au volume de mousse. Cette technique est un peu plus performante que la précédente, car la densité du gaz est plus faible que celle de l'eau et l'on a donc moins à en rajouter. Cependant, la densité reste pratiquement limitée à des densités supérieures à 1100 kg/m^3 dans les applications pétrolières, même en partant de coulis préalablement allégés à l'eau. En effet, au dessus d'une certaine « qualité de mousse », la

Feuille rectifiée

stabilité de la mousse se dégrade très rapidement, la résistance à la compression de la mousse prise devient trop basse et la perméabilité trop élevée, ce qui compromet la durabilité en milieu aqueux chaud incluant des ions plus ou moins agressifs pour le ciment. On consultera à ce propos le brevet US-5,696,059-A, qui enseigne un ciment mousse d'une densité de 1170 kg/m^3, obtenu avec une qualité de mousse comprise entre 30 et 35%, et qui, au bout de 24 heures, présente une résistance à la compression de seulement 4,2 MPa (607psi) bien que la température de prise soit de plus de 100°C et que le système comprennent du micro-ciment et de la silice.

Les auteurs de la présente invention ont découvert que des mousses très légères et d'excellente qualité sont obtenues en moussant très fortement des coulis denses, à teneur en eau très réduite présentant de hautes performances mécaniques et des perméabilités très faibles et non, contrairement à la pratique et à ce qui semble à première vue le plus rationnel, à partir de coulis déjà de basse densité, étendus à l'eau. Ces coulis plus denses supportent des "qualités de moussage" plus élevées tout en formant des mousses stables. Finalement, à densité de mousse identique, les propriétés mécaniques des mousses fabriquées selon l'invention sont plus grandes, les perméabilités plus faibles, ainsi que les capacités d'adhésion au cuvelage et aux formations géologiques sont meilleures.

Dans une première variante de l'invention, mise en oeuvre avec des coulis à base de ciment de taille ordinaire, le coulis initial, avant moussage, doit comporter un tensioactif pour stabiliser la mousse et surtout, se caractérise par une faible teneur en eau : de façon générale, la teneur en eau initiale ne doit pas excéder 50% en volume du coulis non moussé, est de préférence inférieure à 45% et de préférence encore, voisine de 40%. Dans certains cas, la teneur en eau peut encore être réduite mais en général, on n'utilisera pas de coulis dont la teneur en eau est inférieure à 33% car il devient alors très difficile d'obtenir une rhéologie correcte. La partie fluide des additifs lorsqu'ils sont liquides ou les additifs solides qui sont solubles sont comptés dans le volume liquide ainsi que l'eau de mélange. Par contre si des additifs liquides comportent des particules insolubles en suspension, le volume de ces particules est compté avec les autre solides.

Par ciment de taille ordinaire, il est entendu un ciment dont le diamètre moyen des particules est en général voisin de 20µm, avec une taille maximale des particules pouvant atteindre 100µm et une surface spécifique par unité de poids déterminée par le test de perméabilité à l'air [Finesse Blaine] typiquement comprise entre 0,2 et à 0,4 m2/g, Tous les ciments Portland

Feuille rectifiée

commercialisés pour les applications pétrolières, (catégories A à H) peuvent être utilisés mais les ciments de classe G sont préférés selon l'invention.

L'objectif d'une faible teneur en eau associée à une bonne rhéologie peut être obtenu en ajoutant des grosses particules ; par grosses particules on entend des particules dont la taille est typiquement comprise entre 5 et 50 fois la taille du ciment Portland ordinairement utilisé dans des coulis pétroliers, ou autrement dits des particules dont la taille est comprise entre 100µm et 1 mm. Ces grosses particules sont de préférence des particules légères, comme des sphères creuses ou des particules de matière plastique ou élastique. Toutefois, pour obtenir une mousse dont la densité est supérieure à 900 kg/m^3, on pourra, pour des raisons d'économie et de meilleure résistance à la compression, utiliser des grosses particules pleines de taille submillimétrique composées par exemple de silice ou de carbonates de chaux naturels ou de tout autre produit minéral à faible solubilité, qu'ils soient réactifs ou non dans l'eau du coulis.

Des coulis denses, à teneur en eau réduite, à haute performances, qui conservent malgré tout un fluidité suffisante pour être pompés sans perte de charges excessives sont obtenus de préférence selon l'enseignement des brevets EP-A-621 247 ou encore PCT/FR98/02429 et qui comportent outre le ciment, un groupe de particules dites 'grosses' dont le diamètre est typiquement compris entre 200 et 800µm, et un groupe de particules dites fines, dont le diamètre est typiquement compris entre 0,5 et 5µm, et éventuellement d'autres groupes de particules plus grossières ou au contraire plus fines, chaque groupe de particules ayant une granulométrie distincte des autres groupes, avec une taille moyenne des particules différant d'un facteur 5 à 20, et les proportions respectives des particules provenant des différents groupes étant telles que la compacité du mélange est maximale ou du moins proche de son maximum théorique.

De façon typique, la fraction solide d'un tel coulis à teneur en eau réduite sera constituée pour 35 à 65% (en volume) de particules grosses, pour 20 à 45% de ciment Portland et pour 5 à 25% de particules de taille micronique. Dans une variante plus particulièrement préférée, la fraction solide sera ainsi constituée pour 55% de sable fin de taille moyenne 300µm, pour 35% de ciment Portland et pour 10% de fine silice.

Il est aussi possible de partir de coulis multi-modaux analogues à ceux décrits dans le brevet EP-A-621 247 mais en supprimant les particules dont la taille dépasse les particules de ciment, la fonction des particules 'grosses' étant alors assurée par les bulles de la mousse.

Dans une seconde variante de l'invention, les coulis denses seront de préférence obtenus en suivant l'enseignement de la demande de brevet EP-A-748 782 ou encore de la demande de brevet FR-98 15570. Ces coulis, tout particulièrement adaptés pour des cimentations de réparation, de bouchage ou de renforcement de formations géologiques mal consolidées, sont à base de micro-ciment et non de ciment ordinaires.

Par micro-ciment, il est entendu un ciment dont la taille maximale des particules est comprise entre 6 et 12µm, et de préférence entre 8 et 11µm, avec un diamètre médian des particules de quelques microns, typiquement de 4 µm pour les micro-ciments commerciaux testés et une surface spécifique par unité de poids déterminée par le test de perméabilité à l'air [Finesse Blaine] supérieure à 0,6 m2g, de préférence supérieure à 0,7 m2/g et de préférence encore voisine de 0,8000 m^2/g.

La plupart des applications pétrolières utilisant du micro-ciment font appel à des composés formés à partir de scories qui comportent 45% de chaux, 30% de silice, 10% d'alumine, 1% d'oxydes de fer et 5-6% d'oxyde de manganèse (seuls les oxydes principaux sont ici mentionnés ; ces teneurs pouvant bien sûr légèrement variées en fonction du fournisseur). Sont également disponibles commercialement des micro-ciments dont la composition est celle d'un ciment Portland Classe G, comportant ainsi typiquement environ 65% de chaux, 22% de silice, 4% d'alumine, 4% d'oxydes de fer et moins de 1% d'oxyde de manganèse. Les deux types de matériaux, ou des mélanges des deux, peuvent être utilisés pour cette deuxième variante de l'invention.

Pour ces coulis à base de micro-ciment, la quantité d'eau employée est nécessairement plus grande que pour les coulis à base de ciment de taille ordinaire. Ainsi, pour les coulis selon l'invention, le volume d'eau sera inférieure à 72%, et de préférence comprise entre 58% et 70%. Bien entendu, un tensioactif doit également être ajouté comme stabilisant de la mousse. Cette teneur en eau est significativement plus élevée que dans le cas des coulis à base de ciment ordinaire mais le volume de liquide est néanmoins remarquablement faibles si on le compare à celui normalement utilisé pour les coulis à base de micro-ciment employé pour des cimentations de réparation, notamment pour l'injection dans des fissures et qui comportent un volume d'eau supérieur à 75% (la quantité d'eau ajoutée étant au minimum de 100% par rapport au poids de ciment), et le plus souvent voisine de 80% en volume. On retrouve donc ainsi le principe de l'invention, à savoir le moussage d'un coulis 'dense'.

Feuille rectifiée

Pour ces coulis à base de micro-ciment, préparés selon l'enseignement de la demande de brevet EP-A-748 782 ou encore de la demande de brevet FR-98 15570 (densité 1650 à 1800 kg/m^3, à comparer à 1400 kg/m^3 pour des coulis classiques de réparation), outre les points évoqués précédemment, la mousse présente l'avantage de ne pas pénétrer dans les milieux très poreux comme les roches réservoirs. De façon très surprenante, les auteurs de la présente invention ont trouvé, que malgré un seuil d'écoulement plus élevé du fait du moussage, ces mousses ont un pouvoir de pénétration dans les fentes poreuses très supérieur aux coulis de réparation classiques non moussés et seulement très légèrement plus faible que les coulis non moussés objet des demandes de brevets EP-A-621 247 et FR-98 15570.

De tels coulis sont constitués d'un fluide de base aqueux, d'un dispersant en solution dans la phase aqueuse et, d'éventuels autres additifs liquides, un micro-ciment, c'est à dire un ciment constitué de particules de tailles microniques, un premier additif constitué de particules de 5 à 100 fois, et de préférence de l'ordre de 10 fois plus petites que les particules de micro-ciment. Soit typiquement des particules dont la dimension moyenne est ainsi comprise entre 0,05 et 0,5 micromètres comme un latex, un condensât de silice du type fumée de silice, un condensât d'oxydes de manganèse dans des fumées des pigments, certaines suies fines, "carbon black" ou encore certains microgels de polymères comme un agent de contrôle du filtrat; et éventuellement, un second additif constitué de particules ultra-fines, 5 à 100 fois, et de préférence de l'ordre de 10 fois plus petites que les particules du premier additif, comme par exemple des silices ou alumines colloïdales dispersées (dimension moyenne 3-60 nanomètres et de préférence 15-40 nanomètres) ou encore des nanolatex.

Les compositions préférées connues de EP-A-621 247 comportent avantageusement de 10 à 40% du premier additif et de 5 à 30% de particules "ultra-fines", les pourcentages étant indiqués par rapport au volume total de particules solides dans la composition. Sont plus particulièrement préférées les compositions qui comportent de 50 à 75% de micro-ciment, 15 à 40% de particules "très fines" et 5 à 20% de particules "ultra-fines".

Les compositions préférées connues de FR-98 15570, comportent une phase aqueuse, un micro-ciment, et une suspension aqueuse comportant un polymère du type acétate de vinyle obtenu par réticulation chimique, par réaction sous agitation contrôlée, d'un polyvinylique (PVA) en solution avec des agents réticulants di- ou polyfonctionnnels qui réticulent les groupes alcool (primaires, secondaires ou tertiaires), la concentration molaire dudit agent réticulant par rapport

aux motifs monomères résidus du PVA étant comprise entre 0,1 et 0,5 %, un nanolatex et un agent tensioactif anionique dont le point de trouble est supérieur à 80° C.

Quelle que soit la variante de l'invention, il est à noter que la présence de très fines particules, comme décrit dans ces brevets, contribue à stabiliser la mousse et permet d'atteindre des "qualités" plus élevées avec les additifs de moussage et de stabilisation de mousse classiques. Il est aussi possible de partir de coulis fabriqués par suspension de particules solides (particules minérales, ciments, microciments, particules organiques comme des latex ou des microgels de polymères) dont le graphique de distribution de taille du mélange de particules, logarithme de la fréquence cumulée des particules en fonction du logarithme de la taille des particules, est sensiblement linéaire pourvu qu'ils contiennent des particules de taille micronique, bien qu'ils soient moins préférés que les précédents du fait que la « compacité » de la fraction solide soit moindre, c'est à dire le volume minimal occupé la fraction solide du coulis est plus élevé que dans le cas précédent ce qui implique l'utilisation d'une plus grande quantité d'eau.

On peut ainsi obtenir des mousses de densité inférieure à 660 kg/m^3, qui présentent des propriétés mécaniques, d'imperméabilité et d'adhésion convenant pour les applications pétrolières. Ces mousses à "qualité" de moussage très élevée ont en outre des propriétés d'isolement thermique très améliorées du fait de la plus grande incorporation de gaz (l'air ou l'azote étant généralement préférés en raison de leur plus grande facilité de mise en œuvre sur le terrain et de coût), ainsi qu'un dégagement de chaleur très réduit lors de la prise dû à la faible quantité de ciment et à la dilution par le gaz, phénomène particulièrement avantageux dans le cas de la cimentation dans des zones de type permagel. Les bonnes qualités d'isolement thermique sont également avantageuses dans le cas des puits de grande profondeur, notamment lorsque les sections du puits les plus proches de la surface n'ont pas été cimentées avec des ciments comportant de la silice et doivent néanmoins supportées la circulation d'un brut à température élevée.

On rajoute les tensioactifs bien connus de l'homme de l'art pour former et stabiliser les mousses de ciment. D'autres additifs peuvent être ajoutés, comme tous les additifs habituels des ciments, mortiers et bétons, sauf bien entendu les additifs anti-mousse. A titre d'exemple, on peut citer des additifs dispersants (encore appelés superplastifiants), antigel, retenteurs d'eau, retardateurs

(destinés à contrôler le temps de prise à des températures supérieures à 60°C) ou accélérateurs (destinés à contrôler le temps de prise à basse température).

Les techniques de fabrication de la mousse, également bien connues de l'homme de l'art, ne font pas partie des revendications. On utilise les techniques existantes. La "qualité" de la mousse est ajustée en fonction de la densité du coulis de départ pour obtenir la densité de la mousse que l'on désire. Toutefois, la qualité de la mousse est en général supérieure à 30% et ne dépassera pas 65%, limite au delà de la quelle la stabilité de la mousse et les propriétés, se dégradant rapidement, deviennent trop basses (résistance à la compression, imperméabilité). Les conditions de fonctionnement de l'appareil à générer la mousse, ainsi que la quantité de tensioactif seront ajustées pour que la taille des bulles ne dépasse pas 7 millimètres de diamètre et de préférence 3 millimètres

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

Exemple 1

Les propriétés de quatre coulis sont comparées

Coulis A (selon l'invention) : On prépare un mélange de poudres comportant 55% en volume de sable fin de taille moyenne 300 microns, 35% en volume de ciment Portland classe G et 10% en volume de fine silice de taille moyenne 3 microns. De l'eau et des additifs (retardateur à base de lignosulfonates purifiés (D801, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 4,5 ml/kg de mélange solide (0,05 gallons par sac de 'mélange' ; soit 3,785 litres pour un sac de 42,637 kg de mélange, autrement dit, 1gps= 0,0888 l d'additif par kg de mélange) , rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D158, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 13,3 ml/kg de mélange solide (0,15 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80, commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 1,8 ml/kg de mélange solide (0,02 gps) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pourcent volume de liquide dans le coulis soit de 40%.

La densité de ce coulis est de 2115 kg/m^3 (17,6 livres par gallon). La rhéologie d'un coulis est caractérisée par sa viscosité plastique PV (en cP ou mPa.s), le facteur de conversation étant égal à 1) et le seuil de d'écoulement ou Ty (en livres par 100 pieds carrés ou lbf/100ft^2), la

conversation en Pascal s'obtenant en multipliant par 0,478803), en considérant que le coulis est un fluide de Bingham. Pour ce coulis A, le seuil d'écoulement est de 5,3 Pa ou 11 lbf/100ft^2 et la viscosité plastique de 159 mPa.s. Le temps limite d'écoulement à 85°C est de 5 h 40. Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API (American Petroleum Institute).

Coulis B (selon l'invention) : Un mélange de poudres est préparé. Il comporte 55% volume de sphères creuses issues de cénosphères de taille moyenne 170 microns, 35% volume de ciment Portland classe G et 10% volume de fine silice de taille moyenne 3 microns. De l'eau et des additifs (rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D159, , commercialisé par la société Schlumberger Dowell) à raison de 8 ml/kg de mélange (0,09 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80) à raison de 4,5 ml/kg de mélange (0,05 gps) sont mélangés à cette poudre de façon à ce que le pour-cent volume de liquide dans le coulis soit de 40%.

La densité de ce coulis est de 1465 kg/m^3 (12,2 livres par gallon). Il n'y a pas d'eau libre ni de sédimentation suivant les tests standards de l'API.

Coulis C (exemple comparatif) : Ce coulis correspond à la technologie courante actuelle pour les moyennes densités. De l'eau et des additifs (retardateur à base de lignosulfonates purifiés (D801) à raison de 4,5 ml/kg de ciment (0,05 gallons par sac de ciment), rétenteur d'eau à base de polymère d'AMPS (D158) à raison de 13,5 ml/kg de ciment (0,15 gps) et un super plastifiant à base de polynaphtalènesulfonate (D80) à raison de 1,78 ml/kg de ciment (0,02 gps) sont mélangés à du ciment Portland classe G de façon à ce que la densité de ce coulis soit de 1900 kg/m^3 (15,8 livres par gallon), soit une fraction liquide de 58% en volume.

Coulis D (exemple comparatif) : Ce coulis correspond à la technologie courante actuelle pour les basses densités. Un mélange de poudres est préparé. Il comporte 10% poids par rapport au ciment de bentonite rajoutée à du ciment classe G. De l'eau est rajoutée au mélange de poudres précédent de façon à ce que la densité de ce coulis soit de 1575 kg/m^3 (13,1 livres par gallon). Soit un fraction liquide de 73,8% volume.

Pour mousser ces coulis, on ajoute des tensioactifs classiques commercialisés par Schlumberger Dowell sous les référence D139 (solution aqueuses d'alcoxylates, de méthanol et de polyglyclols et F052.1 (tensioactif à base d'éthanol, de propylène glycol et de sels

Exemple 4

Dans cet exemple, le coulis G a un composition de poudre identique à celle du coulis F. Les additifs organique sont différents du fait qu'il est soumis à une température de 143°C pour se placer dans des conditions comparables à celles du brevet US 5,696,059 de l'exemple 2, appelé dans le tableau coulis US'059.

Coulis G: La composition du mélange de poudres est la même que dans le coulis F. On a rajouté un dispersant à base de polynaphtalènesulfonate à raison de 0,01 gallons par sac de mélange solide ainsi qu'un retardeur de prise du ciment, D161, à raison de 0,6 gallons par sac de mélange solide. Le retardeur de prise est ajouté pour contrôler la prise du ciment à 143°C. Les tensioactifs utilisés pour fabriquer la mousse sont les mêmes que dans tous les exemples précédents.

Qualité		0%	35%	50%
Coulis F (selon l'invention)	Densité	2080 (17,4)	1350 (11,3)	1040 (8.7)
	Temps de Pompage à 260°F	5h24		
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(cP)	23/87		
	CS à 24h à 290°F	60 (8800)	30 (4400)	22 (3200)
Coulis selon US'059	Densité	1800 (15)	1170 (9,8)	-
	Temps de Pompage à 260°F	6h14		
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(cP)	114/92		
	CS à 24h à 290°F		4,2 (607)	-

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent.

On constate que la rhéologie du coulis F non moussé est nettement plus faible que celle du coulis selon US'059, bien que la densité soit plus élevée. La résistance à la compression à 24 heures du coulis F est bien plus importante que celle du coulis selon US'059, que la comparaison soit faite à qualité de mousse identique ou bien à même densité de la mousse. On comparera en particulier la résistance à la compression à 24 heures du coulis F moussé à 50% à celle du coulis selon US'059. Elle est nettement plus élevée bien que la densité soit plus faible, 1040 kg/m^3 au lieu de 1170.kg/m^3.

Feuille rectifiée

Exemple 5

Cet exemple couvre les applications où il n'y a pas dans le coulis de particules plus grosses que le ciment. Les bulles de la mousse jouent alors leur rôle. Pour l'exemple, nous avons choisi un coulis fabriqué selon le brevet EP-A-621 247.

Coulis H : Le ciment utilisé est un microciment Spinor A12. On rajoute 2,4 gallons par sac de ciment d'un additif selon le brevet FR-9815570. Un dispersant à base de polymélaminesulfonate (PMS), le D145A, est ajouté à raison de 0,52 gallons par sac de ciment. Les additifs pour mousser le coulis et stabiliser la mousse sont comme dans tous les exemples précédents les D139 et F052.1, qui sont additionnés à raison de 0,1 gallons par sac de ciment chacun. La qualité de moussage est de 43%.

Qualité		0%	43%
Coulis H (selon invention)	Densité	1690 (14,1)	960 (8)
	Rheologie Ty(lbf/100ft^2)/Pv(mPa.s)	2,6/44,2	-
	Temps de Pompage à 170°F	5h	-
	CS à 24h	-	4,1 (600)

Mêmes unités et symboles que dans l'exemple précédent.

Ce type de coulis est destiné entre autre à la réparation, bouchage de fissures, remplissage de volumes avec une très petite ouverture pour l'injection, colmatage de parois poreuses pour maintenir en place des gels dans le milieu poreux. Avec les coulis non moussés, qui possèdent un pouvoir de pénétration étonnant même en milieu perméable, on peut craindre dans certains cas qu'ils ne pénètrent également la formation géologique poreuse, si sa perméabilité excède 1 Darcy, et ne viennent l'endommager. Les mousses sont bien connues pour réduire considérablement la pénétration dans les pores du fait de leur seuil d'écoulement élevé. On pouvait donc craindre que la pénétration dans les fissures perméables ne soit également réduite. Nous avons utilisé l'appareil tel que décrit dans le EP-A-621 247 pour vérifier ce point. De façon très surprenante la pénétration est tout à fait excellente. La mousse progresse sur toute la longueur (23 cm) d'une fente de 150 µm pour ressortir à l'autre extrémité de la fente. La mousse est encore bien expansée à la sortie de la fente et exerce donc une pression sur les parois. Ce phénomène est extrêmement intéressant pour assurer une excellente étanchéité.

Feuille rectifiée

Revendications

1. Procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogues comportant l'injection d'un coulis de ciment comportant un tensioactif et dont la teneur en eau est inférieure à 50% en volume et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le ciment.

2. Procédé de cimentation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en eau du coulis, avant moussage, est comprise entre 33 et 45%.

3. Procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogue comportant l'injection d'un coulis de micro-ciment comportant un tensioactif et dont la teneur en eau est inférieure à 72% en volume et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le micro-ciment.

4. Procédé de cimentation selon la revendication 3, caractérisé en ce que la teneur en eau du coulis, avant moussage, est comprise entre 58 et 70%.

5. Procédé de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la qualité de mousse est comprise entre 30 et 65%.

6. Procédé de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le coulis comporte un ou plusieurs additifs du type dispersants, antigel, rétenteus d'eau, accélérateurs ou retardateurs de prise du ciment, stabilisateurs demousse.

7. Procédé de cimentation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fraction solide du coulis est constituée pour 35 à 65% (en volume) de particules dont le diamètre moyen est compris entre 200 et 800µm, pour 20 à 45% de ciment Portland et pour 5 à 25% de particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,5 et 5µ.

8. Procédé de cimentation selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisée en ce que la fraction solide du mélange comporte 50 à 75% de micro-ciment, 15 à 40% de particules dont le diamètre moyen est compris entre 0,05 et 0,5 micromètres et 0 à 20% de particules dont la dimension moyenne est comprise entre 3-60 nanomètres.

9. Application du procédé selon la revendication 8 à des cimentations de réparation dans des milieux très poreux.

Feuille rectifiée

Déposant : Compagnie des Services Dowell Schlumberger

Inventeurs : Pierre **MAROY**

Slaheddine **KEFI**

Joachim **SCHULZ**

André **GARNIER**

L'invention a pour objet un procédé de cimentation d'un puits pétrolier ou analogues comportant l'injection d'un coulis de ciment comportant un tensioactif, et le moussage dudit coulis avant de laisser prendre le ciment, le coulis utilisé ayant une teneur en eau très faible (inférieure à 50% en volume pour des systèmes à base de ciment de taille ordinaire et inférieur à 72% en volume pour des systèmes à base de micro-ciment).